

公告本

申請日期	88.6.11
案 號	88109756
類 別	G03F 7/03P, C08 G 67/04

A4
C4
90. 8. 11
修正
補充

中文說明書修正頁(90年6月)

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		499627
一、發明 名稱	中 文	可為正型光阻劑的聚合物
	英 文	POLYMERS SUITABLE FOR USE AS POSITIVE WORKING PHOTORESISTS
二、發明 創作人	姓 名	1. 艾恩 瑪古勞曲 2. 安東尼 J. 尹斯特 3. 康鳴 4. 里查 柯歐西恩 5. 樣-那 吳
	國 籍	1. 2. 均英國 3. 中國 4. 美國 5. 南韓
	住、居所	1. 美國紐澤西州貝斯金里巨市罕普登路18號 2. 美國紐澤西州美迪森市尼羅河大道62號 3. 美國康乃迪克州沙能市貝克維詩坡路126號 4. 美國賓州那沙詩市圓桌路554號 5. 美國紐澤西州新普米登斯市可切斯特路88號
三、申請人	姓 名 (名稱)	瑞士商克來里恩國際公司
	國 籍	瑞士
	住、居所 (事務所)	瑞士慕坦茲市路陶斯街61號
	代 表 人 姓 名	1. 詹 迪黑摩 2. 赫伯特 霍爾曼

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

美國 1998年06月11日 09/096,036 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要(發明之名稱： 可為正型光阻劑的聚合物)

在與適當光酸生成劑(PAG)一起使用時會形成正性光阻劑的聚合物。此聚合物包含酒石系多元酐骨架，經縮醛保護的 1,2-二醇基團；及懸垂於骨架的稠合環縮醛基團。此經縮醛保護 α -羥基酐骨架結構驅使有效光酸催化的裂解作用，此形成易溶解於水性顯影劑中的小分子量裂片。此溶解度的高對比性使得操作者得以製造出高解析影像。稠合環提供耐蝕性且可由金剛酮或原樟腦環結構構成。添加市售光酸生成劑，此聚合物調配物形成能夠提供高對比和解析的正性光阻劑。

英文發明摘要(發明之名稱： POLYMERS SUITABLE FOR USE AS POSITIVE)
WORKING PHOTORESISTS

A polymer that when used with a suitable photoacid generator (PAG) forms a positive working photoresist. The polymer comprises of a tartaric polyanhydride backbone, an acetal protected 1,2 diol group; and a fused ring acetal group pendant to the backbone. The acetal protected α -hydroxy anhydride backbone structure, undergoes an efficient photoacid catalyzed cleavage, which gives rise to small molecular weight fragments which are readily dissolved in an aqueous base developer. This high contrast in solubility allows high resolution images to be produced. The fused rings offer etch resistance and can be comprised of either an adamantone or norcamphor ring structure. With the addition of a commercially available photo acid generator, the polymer formulation forms a positive working photoresist that offers high contrast and resolution.

五、發明說明(1)

發明背景

本發明係關於一種在與適當光酸生成劑(PAG)一起使用時會形成正性光阻劑的聚合物，此正性光阻劑特別適用於極短波長，如：193毫微米。

光阻劑組成物用於微蝕刻法中以製造微小化的電子元件，如：用於電腦晶片或積體電路之製造中。通常，在這些方法中，先將光阻劑組成物的薄塗膜施用在底材(如：用以製造積體電路的矽晶片)上。之後，經塗覆的底質受熱以蒸發在光阻劑組成物中的任何溶劑及使塗層固定於底質上。之後遮蔽底質之經塗覆的表面及暴於射線下。

此暴於射線下的程序造成經塗覆表面之暴光區域的化學轉變。可見光、紫外光、電子束和X-射線照射能量是目前為蝕刻法中常用的照射類型。經此遮蔽照射之後，經塗覆的底質以顯影溶液處理以溶解及移除底質經塗覆表面上之暴於射線或未暴於射線的區域。

有兩種類型的光阻劑組成物存在，分別是負性光阻劑和正性光阻劑。負性光阻劑組成物暴於射線下時，暴於射線下的光阻劑組成物區域變得比較不溶解於顯影液中，而光阻劑塗層之未暴光區域仍可溶解於顯影液中。因此，以顯影劑處理經暴光的負性光阻劑時，會移除光阻塗層的未暴光區域，並在塗層上形成負影像，藉此使位於下方之其上有光阻劑組成物澱積的底質表面所欲的區域外露。

另一方面，當正性光阻劑組成物暴於射線下時，暴於射線下的光阻劑組成物區域變得更容易溶解於顯影液中，而

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

未暴光區域仍不溶解於顯影液中。因此，以顯影劑處理經暴光的正性光阻劑時，會移除光阻塗層的暴光區域，並在塗層上形成正影像。同樣地，位於下方的底質之所欲區域外露。

顯影之後，現部分受到保護的底質可以底質蝕刻溶液或電漿氣體之類處理。此蝕刻溶液或電漿氣體蝕刻底質上光阻塗層在顯影時被移除的部分。光阻塗層仍存在的底質區域受到保護，因此，在底材上形成經蝕刻的圖案，此蝕刻圖案相當於照光所用的遮光圖案。之後，可以在剝除操作中移除留下的光阻劑塗覆區域，留下乾淨的經蝕刻底質表面。一些例子中，希望在顯影步驟之後及在蝕刻步驟之前對剩下的光阻層施以熱處理，以提高其於位於下方的底質之間的黏合性及對於蝕刻溶液的抵禦力。

光阻解析度定義為：在暴光和顯影之後，光阻劑組成物能夠以高度影像邊緣敏銳度自遮光物轉印至底質上的最小特徵。大部分的製造應用上，所須光阻解析度約低於一微米。爲了要提供此所謂的次微米解析度，光蝕刻程序越來越常使用波長較短的光。光蝕刻法由使用可見光改變至使用紫外光(I-線)至深紫外光(248毫微米)至波長193毫微米(此波長可由氬/氟雷射產生)。此外，幾乎都希望經顯影的光阻劑壁輪廓與底質間呈接近直角的狀態。光阻塗層之經顯影和未經顯影的區域的這樣的區別使得遮蔽影像的圖案準確地轉印於底質上。

在半導體製造程序尋求更高的解析度的同時，許多以前

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

可供利用的光阻劑組成物變得不敷使用。許多光阻劑組成物(如：清漆和烷氧基苯乙烯，其含有苯基)於低於240毫微米時不透明，其他者則是溶解度不足以乾淨地提供所欲解析度。本發明的聚合物調配物於波長高於180毫微米時有足夠的透明度，因此可用於這些波長的光阻劑組成物中。此外，光酸催化裂解的機構有效地形成溶解度高的小分子裂片，其比慣用的樹脂(此僅能改變在聚合物中之溶解度)更能提供對比更高的影像。此聚合物含有經活性縮醛保護的 α -羥基酐基團，當與適當的光酸生成劑併用時，因聚合物的縮醛和酐位址裂解而會分解成一系列的小分子量、水溶性裂片。得自此光酸裂解反應的產物大多是極性更大者，其使得聚合物和產物之間的溶解度差更大，造成高度對比和高度解析結果。

發明概述

本發明係關於聚合物，其與適當光酸生成劑(PAG)一起使用時會形成正性水溶性光阻劑。本發明之聚合物可用於波長超過180毫微米處，此乃因其化學結構於此光譜範圍呈透明之故。此聚合物由多元酐骨架構成，其具有稠合環結構以化學力接於整個鏈長上，此如下文中的附圖所示者。添加光酸生成劑並溶解於旋塗溶劑中，此聚合物調配物形成正性光阻劑組成物。

此樹脂的獨特特徵在於骨架結構含有經縮醛保護的酐。暴於酸時，此酐驅使有效裂解，縮醛側基團裂解形成在顯影劑中的溶解度極佳的小分子量裂片。此反應比傳統光阻

(請先閱讀背面之注意事項，再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

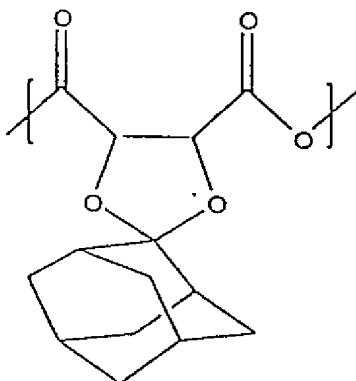
劑中所用的酯裂解反應更容易發生。此外，光產物迅速溶解的特性及樹脂和產物之間的溶解度對比皆有助於形成高對比、高解析影像。

較佳實施例之描述

本發明針對一種特別適合作為光阻劑的聚合物。此聚合物包含多元酐骨架、以化學力接於整個鏈長上的稠合環，如下文中的附圖所示者。添加光酸生成劑並溶解於旋塗溶劑中，此聚合物調配物形成正性光阻劑組成物。照光會導致縮醛的光酸催化去保護作用及酐鏈結之裂解，得到低分子量物質；可溶解於水性顯影劑中。此聚合物於波長高於180毫微米時呈透明，因此可以作為在ArF準分子雷射波長193毫微米及KrF波長248毫微米處操作的光阻劑。此外，稠合環結構提供強化的耐蝕性，分解產物使得暴光和未暴光區域之間有強烈的溶解度對比，導致高解析影像。

聚合物結構示於下列附圖(1)和(2)。此聚合物含括具有經縮醛1,2-二醇基團保護的酒石酸酐骨架。此縮醛懸垂基團是金剛酮或原樟腦稠合環結構。

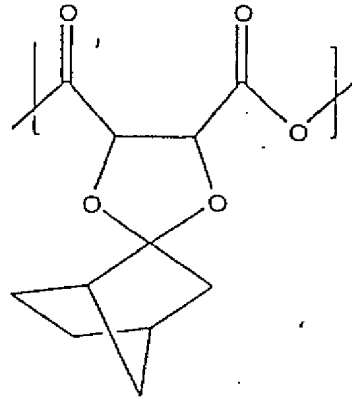
金剛酮酒石酸多元酐



(1)

五、發明說明 (5)

原樟腦酒石酸多元酐



(2)

本發明之聚合物通常為固體粉末形式。但是，光阻劑調配物是聚合物、PAG和溶劑的液態溶液。通常，光阻劑含有1-30重量%聚合物粉末，光酸生成劑的量足以在照光之後使聚合物的活性基團裂解，餘者是適當的溶劑。此發明之聚合物的適當溶劑是PGMEA(丙二醇一甲醚醋酸酯)。市面上亦能購得他種適當溶劑。可與本發明之聚合物併用的光酸生成劑可購自市面上。其要求在於：以適當波長照射之後，光酸生成劑形成足量的酸而引發縮醛和酐部分的裂解。適當光酸生成劑包括鎘鹽、羥基順-丁烯二鹽亞胺三氟甲酸鹽和疊氮三磺酸鹽。不同的光酸生成劑被不同波長的光所活畫；因此，可以基於微蝕刻術所須的解析度來選擇光酸生成劑。許多方法可以改變光酸生成劑的解析度和敏感度。例如，鎘鹽也可以蔥來敏化以用於i-線微蝕刻法中。他種光酸生成劑的列表見於1996年12月17日發佈的美

五、發明說明(6)

國專利案第 5,585,223 號(Frechet 等人)第三欄，茲將其中所述者併於本文中以資參考。

製得的光阻劑組成物溶液可以藉由光阻劑技藝中所用之任何慣用的方法(包括浸泡、噴霧、渦流和旋轉塗覆)施用於底質上。旋轉塗覆時，例如，選定所用的旋轉塗覆設備及旋轉塗覆法所用時間之後，可以調整此光阻劑溶液中的固體百分比，以提供所欲厚度。適當底質包括矽鋁、鋁、鈦、銅、聚矽、陶瓷、鋁/銅混合物；鎵砷化合物和其他此第 IIIB 族化合物。

本發明的光阻劑塗料特別適用於熱生長之經矽/二氧化矽塗覆的晶片應用上，如用於微處理器和 he 種微小化積體電路零件之產製。也可以使用鋁/氧化鋁晶片。此底質亦包含各種聚合型樹脂，特別是透明聚合物，如：聚酯。此底質可以有適當組成物(如：含有六烷基二矽氧烷者)的黏合促進層。

之後，此光阻劑組成物溶液塗覆於底質上，底質於熱板上於約 70 °C 至約 200 °C 為時約 30 秒鐘至約 80 秒鐘處理或"溫和烘烤"，或者在對流爐中約 15 至約 90 分鐘。選擇此溫度處理以降低光阻劑中的殘留溶劑濃度，且不會導致光敏劑的熱分解。通常，希望能儘量降低溶劑濃度，此第一個溫度處理直到幾乎所有的溶劑蒸發且厚約一微米的光阻劑組成物的薄塗層留在底質上為止。進行此處理直到溶劑移除速率變化變得相當不明顯。溫和烘烤的溫度和時間之選擇視使用者所欲光阻劑性質及所用設備和營利觀點所欲塗

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

覆時間而定。

之後，經塗覆的底質可以藉由使用適當遮蔽物、負片、模板、..等以任何所欲圖案暴於波長約 180 毫微米至約 500 毫微米的光化射線、X-射線、電子束、離子束或雷射下。暴於射線下會活化光酸生成劑及導致縮醛基團光酸催化的去保護作用及酞裂解。之後，可以在顯影之前或之後，對此光阻劑施以事後照射，二次烘烤或熱處理。

經暴光之經光阻劑塗覆的底質經顯影處理(藉由浸泡於鹼性顯影溶液中或以噴霧顯影法顯影)以移除暴光部分。此溶液以經攪動(如：通氣攪動)為佳。使此底質留在顯影劑中直到所有(或幾乎所有)的光阻劑塗層由暴光區域溶解為止。顯影劑可以包括鹼或鹼金屬氫氧化物溶液。一種較佳的氫氧化物是四甲基氫氧化銨。自顯影溶液中移除經塗覆的晶片之後，可以進行選用的事後顯影熱處理或烘烤處理以提高塗層黏合性及對於蝕刻溶液和他種物質的化學耐力。

本發明之光阻劑也可以含有他種選用成份，如：著色劑、染料、抗成條紋劑、敏化劑、均化劑、塑化劑、黏合促進劑、加速劑、溶劑，在光阻劑組成物覆於底質上之前，界面活性劑(如：非離子性界面活性劑)可以加至聚合物樹脂、敏化劑和溶劑的溶液中。

溶劑在整個組成物中的存在量可高至以固體重量計之 95%。將光阻劑溶液塗覆於底質上並乾燥之後，當然要移除大部分溶劑。可供利用的非離子性界面活性劑包括，如，壬基苯氧基聚(仲乙化氧)乙醇；辛基苯氧基乙醇。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

下列特定實例用以詳細描述製造及利用本發明之組成物之方法。但這些例子不欲限制本發明之範圍，僅用以提供實施本發明必須含括的條件、參數或值。

下面的實例中，實例 1 至 3 顯示含有酞骨架及含金剛酮稠合環縮醛懸垂基團的聚合物之形成。實例 4 至 6 顯示含有酞骨架和含原樟腦稠合環縮醛懸垂基團的聚合物之形成。

實例 1

2,3-金剛酮-L-酒石酸二乙酯之製備

L-酒石酸二甲酯(9.18 克，0.051 莫耳)、2-金剛酮(7.59 克，0.05 莫耳)和對-甲苯磺酸(250 毫克)於甲苯(100 毫升)中之混合物迴餾 48 小時(Dean-Stark 水分離器，0.6 毫升水)。此溶液經冷卻並以碳酸氫鈉水溶液(5%，2 × 100 毫升)、水(100 毫升)和鹽水(100 毫升)清洗。此有機層經乾燥(MgSO₄)，過濾，於低壓下移除溶劑，得到無色液體狀的 2,3-金剛酮-L-酒石酸二乙酯(15.9 克)，產率 94%。¹H-NMR(200MHz, CDCl₃, δ ppm): 4.75 [s, 2H, -COCH(O)CH(O)CO-], 1.6~2.1 (m, 14H, H-b~H-j, 金剛酮), 1.25 (s, 3H, -OCH₃)。 ¹³C-NMR(200MHz, CDCl₃, δ ppm): 169 (-CO₂-), 117 [-O(R)C(R)O-], 77 [-CHCH(O)CO₂-], 37-j, 36-b, f, 34-c, e, g, h, 26-d, i(C-b~C-j, 金剛酮), 14(-OCH₃)。

實例 2

2,3-金剛酮-L-酒石酸之製備

實例 1 中製得的金剛酮酒石酸酯(3.4 克，0.01 莫耳)溶解於 NMP(20 毫升)和氫氧化鉀(3 克)於水(10 克)的 30 重量%

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

溶液之混合物中。此反應混合物迴餾 6 小時，混合物小心地以添加的稀 HCl 而中和。產物，2,3-金剛酮-L-酒石酸，以管柱層析法(以乙酸乙酯沖提)分離，其為白色蠟狀固體，直接用於下一實例。

實例 3

聚(2,3-金剛酮-L-酒石酸酐)之製備

實例 2 中製得的酒石酸縮醛(2.8 克，0.01 莫耳)和 4-二甲基胺基吡啶(12 毫克，0.1 毫莫耳)溶解於醋酸酐(5 克，0.05 莫耳)中，此反應混合物於 130°C 攪拌 6 小時。之後將溫度提高至 190°C 達 10 小時，抽真空以移除醋酸。冷卻時，固體聚合物產物溶解於 DMSO 中，並藉由沉澱進入甲苯中而純化。

實例 4

2,3-原樟腦-L-酒石酸二甲酯之製備

L-酒石酸二甲酯(17.79 克，0.11 莫耳)、原樟腦(11.24 克，0.1 莫耳)和對-甲苯磺酸(500 毫克)於甲苯(150 毫升)中之混合物迴餾 48 小時(Dean-Stark 水分離器，1.6 毫升水)。此溶液經冷卻並以碳酸氫鈉水溶液(5%，2 × 100 毫升)、水(100 毫升)和鹽水(100 毫升)清洗。此有機層經乾燥(MgSO₄)，過濾，於低壓下移除溶劑，得到無色液體狀的 2,3-原樟腦-L-酒石酸二甲酯(24 克)，產率 89%。¹H-NMR(200MHz, CDCl₃, δ ppm): 4.55~4.65 [m, 2H, -COCH(O)CH(O)CO-], 1.5~2.5 (m, 10H, H-b~H-j, 原樟腦), 1.40 (s, 3H, -OCH₃)。 ¹³C-NMR (200MHz, CDCl₃, δ ppm): 169 (-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

CO₂-), 121 [-O(R)C(R)O-], 77 [-CHCH(O)CO₂-], 45, 44, 37, 35, 28, 22(C-b ~ C-g, 原樟腦), 14(-OCH₃)。

實例 52,3-原樟腦-L-酒石酸之製備

實例 4 中製得的原樟腦酒石酸酯(2.7 克, 0.01 莫耳)溶解於 γ -丁內酯(20 毫升)和氫氧化鉀(3 克)於水(10 克)的 30 重量%溶液之混合物中。此反應混合物迴餾 10 小時, 混合物小心地以添加三氟醋酸而中和。產物, 2,3-原樟腦-L-酒石酸, 以管柱層析法(以乙酸乙酯沖提)分離, 其為白色吸濕固體, 其於真空下乾燥並直接用於下一實例。

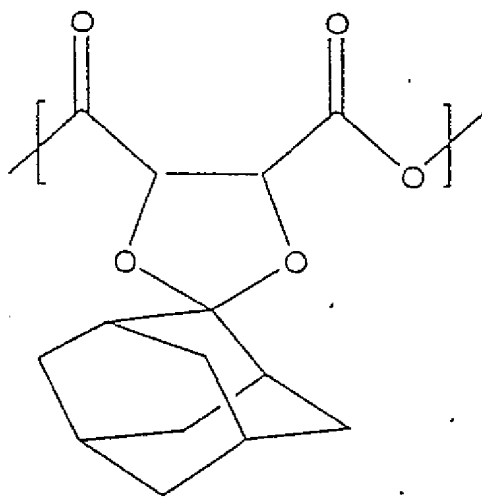
實例 6聚(2,3-原樟腦-L-酒石酸酐)之製備

實例 5 中製得的酒石酸縮醛(2.4 克, 0.01 莫耳)和 4-二甲基胺基吡啶(12 毫克, 0.1 毫莫耳)溶解於醋酸酐(5 克, 0.05 莫耳)中, 此反應混合物於 130 °C 攪拌 6 小時。之後將溫度提高至 190 °C 達 10 小時, 抽真空以移除醋酸。冷卻時, 固體聚合物產物溶解於 DMSO 中, 並藉由沉澱進入甲苯中而純化。

已經以較佳實施例說明本發明。但如嫻於此技藝者所知者, 能夠在不違背所附申請專利範圍定義之本發明之精神和目標的情況下, 就所述者作修飾及變化。

六、申請專利範圍

1. 一種可為正型光阻劑的聚合物，包含：
 - a) 聚酒石酸酐骨架；
 - b) 經縮醛保護的 1,2-二醇基團；及
 - c) 懸垂於骨架的稠合環縮醛基團。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中，懸垂縮醛基團是金剛酮基團。
3. 根據申請專利範圍第 2 項之聚合物，其中，懸垂縮醛基團是原樟腦基團。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之聚合物，其包含結構：

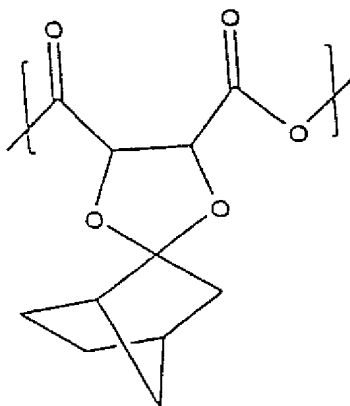


5. 根據申請專利範圍第 4 項之聚合物，其中，其另包括光酸生成劑以形成光阻劑。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之聚合物，其包含結構：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍



7. 根據申請專利範圍第 6 項之聚合物，其中，其另包括光酸生成劑以形成光阻劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂